



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>C08K 5/00, 5/098, B60C 1/00, C08L 21/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 99/24502</b> <b>(43) Date de publication internationale: 20 mai 1999 (20.05.99)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/EP98/07111 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 6 novembre 1998 (06.11.98) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 97/14210 10 novembre 1997 (10.11.97) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN – MICHELIN & CIE [FR/FR]; 12, cours Sablon, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> MASSON, François [FR/FR]; 8 bis, cours Sablon, F-63000 Clermont-Ferrand (FR). RENAULT, Francis [FR/FR]; 78, rue de Nohanent, F-63100 Clermont-Ferrand (FR). <b>(74) Mandataire:</b> HIEBEL, Robert; Michelin & Cie, Service SGD/LG/PI-LAD, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet-ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>
<b>(54) Title:</b> RUBBER BASED PRODUCT, METHOD FOR OBTAINING SAME AND METHOD FOR REDUCING ROLLING RESISTANCE OF A TYRE MADE OF SAID PRODUCT <b>(54) Titre:</b> PRODUIT A BASE DE CAOUTCHOUC, SON PROCEDE D'OBTENTION ET PROCEDE POUR REDUIRE LA RESISTANCE AU ROULEMENT D'UN PNEUMATIQUE CONSTITUE DUDIT PRODUIT <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a rubber based product, comprising at least one buffer zone for trapping oxygen external to said product so as to protect from oxidation at least one sensitive zone of said product, said or each buffer zone containing a composition based on at least one elastomer comprising at least one iron (III) salt for activating oxidation in said composition. The invention is characterised in that said salt belongs to the group consisting of iron (III) acetylacetonate and carboxylic acids iron (III) salts corresponding to the formula: <math>\text{Fe}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2)_3</math> in which n ranges between 6 and 23. Said product is obtained by incorporating by mechanical work said salt in the elastomer or elastomers contained in said composition, for said buffer zone. The invention is particularly useful in a tyre cover providing improved rolling resistance.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>La présent invention concerne un produit à base de caoutchouc, du type comportant au moins une zone tampon prévue pour piéger l'oxygène extérieur audit produit en vue de protéger de l'oxydation au moins une zone sensible dudit produit, ladite ou chaque zone tampon contenant une composition à base d'au moins un élastomère qui comprend au moins un sel de fer (III) prévu pour activer l'oxydation dans ladite composition, caractérisé en ce que ledit sel appartient au groupe constitué par l'acétylacétonate de fer (III) et par les sels de fer (III) d'acides carboxyliques répondant à la formule: <math>\text{Fe}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2)_3</math> où n est compris entre 6 et 23. Ce produit est obtenu en incorporant par travail mécanique ledit sel à l'élastomère ou aux élastomères que comprend ladite composition, pour ladite zone tampon. L'invention est avantageusement mise en oeuvre dans une enveloppe de pneumatique et confère une résistance au roulement améliorée.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**PRODUIT A BASE DE CAOUTCHOUC, SON PROCEDE D'OBTENTION ET  
PROCEDE POUR REDUIRE LA RESISTANCE AU ROULEMENT D'UN  
PNEUMATIQUE CONSTITUE DUDIT PRODUIT**

La présente invention concerne un produit à base de caoutchouc, son procédé d'obtention et un procédé pour réduire la résistance au roulement d'un pneumatique constitué dudit produit.

Une des préoccupations principales des manufacturiers de pneumatiques est d'augmenter la durée de vie de ceux-ci. En particulier il importe d'améliorer l'endurance, vis-à-vis des processus oxydants, des compositions de caoutchouc, des renforts métalliques ou textiles et des interfaces entre ces mélanges et ces renforts.

Un procédé connu pour réduire ces phénomènes d'oxydation consiste à limiter la quantité d'oxygène qui arrive dans une zone de l'enveloppe particulièrement sensible à l'oxydation, en provenance de l'air de gonflage ou de l'air extérieur. C'est ainsi que l'on utilise depuis très longtemps une couche de caoutchouc butyl, imperméable à l'oxygène, contre la paroi interne des enveloppes. Malheureusement, l'imperméabilité du caoutchouc butyl n'est pas totale et le flux d'oxygène, même réduit, qui passe dans la masse de l'enveloppe produit à la longue les phénomènes d'oxydation que l'on voulait éviter.

D'autres matériaux encore plus étanches que le caoutchouc butyl ont été proposés dans ce but, comme décrit par exemple dans les documents US-A-5 236 030, US-A-4 874 670, US-A-5 036 113, EP-A-337 279, US-A-5 040 583 et US-A-5 156 921. Cependant ces matériaux sont coûteux et leur mise en oeuvre dans les enveloppes pose de multiples problèmes.

Un autre procédé pour éviter les problèmes d'oxydation consiste à piéger chimiquement l'oxygène par thermo-oxydation accélérée d'une composition de caoutchouc servant de tampon, disposée entre une source principale d'oxygène et la zone que l'on veut protéger contre les phénomènes d'oxydation. A titre d'exemple, une telle composition tampon peut être localisée entre la face interne de l'enveloppe, éventuellement revêtue de caoutchouc butyl, et la nappe carcasse pour diminuer la quantité d'oxygène qui arrive au contact de cette nappe en provenance de l'air de gonflage, en particulier dans les enveloppes destinées à être montées sur des véhicules poids lourds. Pour accélérer la fixation de

- 2 -

l'oxygène, il est connu d'utiliser dans ces compositions tampon un sel métallique qui catalyse l'oxydation, en particulier un sel de cobalt. Ce sel a pour effet d'activer la décomposition homolytique des hydroperoxydes générés lors du vieillissement provoqué par les phénomènes d'oxydation précités. Ce sel est introduit de préférence dans une quantité de 0,2 à 0,3 partie en poids en équivalent cobalt pour 100 parties en poids de l'élastomère dans la composition tampon. On augmente ainsi de 50 à 100 % environ la quantité d'oxygène qui peut être piégée par cette composition tampon, par rapport à la même composition dépourvue de sel de cobalt. Malheureusement, l'expérience montre que cette amélioration du comportement vis-à-vis de l'oxydation s'accompagne d'une augmentation importante des pertes hystériques de la composition tampon par suite de la quantité notable de sel de cobalt introduite. Cette augmentation des pertes hystériques conduit d'une part à un auto-échauffement de la composition, d'où une durée de vie diminuée, ce qui est en opposition avec le but recherché, et à une augmentation de la résistance au roulement, ce qui est également à éviter car le but des manufacturiers est de limiter autant que possible la résistance au roulement pour diminuer la consommation de carburant.

Pour ces raisons, l'utilisation de compositions tampons, aussi séduisante soit elle, n'a pas eu le développement que l'on attendait.

Le document de brevet européen EP-A-507 207 décrit une méthode pour piéger de l'oxygène au moyen d'une composition tampon élastomérique, laquelle est contenue dans une couche d'un emballage. Cette composition tampon est notamment caractérisée par la présence d'un sel de métal de transition prévu pour activer la fixation d'oxygène. Comme exposé ci-dessus, les sels métalliques qui sont décrits à titre préférentiel sont des sels de cobalt. A titre subsidiaire, d'autres métaux tels que le manganèse, voire le fer sont également envisagés, mais pas en relation avec des sels spécifiés.

La demanderesse a trouvé de façon inattendue que les inconvénients précités pouvaient être fortement réduits en utilisant des sels de fer spécifiques au lieu de sels de cobalt dans ces compositions tampons, ceci pour l'obtention d'un produit à base de caoutchouc, du type comportant au moins une zone tampon prévue pour piéger l'oxygène extérieur audit produit en vue de protéger de l'oxydation au moins une zone sensible dudit produit, ladite ou chaque zone tampon contenant une composition à base d'au moins un élastomère qui comprend au moins un sel de fer (III) prévu pour activer l'oxydation dans ladite composition.

Plus précisément, un produit selon l'invention est tel que ledit sel appartient au groupe constitué par l'acétylacétonate de fer (III) et par les sels de fer (III) d'acides carboxyliques répondant à la formule:



Ledit sel est alors préférentiellement l'acétylacétonate de fer (III), l'hexanoate de fer (III), le 2-éthylhexanoate de fer (III), ou le laurate de fer (III).

A titre de sels de fer (III) répondant à la formule, on peut par exemple citer les sels des acides carboxyliques suivants: hexanoïque, 2-éthylhexanoïque, laurique, tridécanoïque, myristique, pentadécanoïque, palmitique, heptadécanoïque, stéarique, nonadécanoïque, eicosanoïque, heneicosanoïque, docosanoïque et tricosanoïque.

Selon un mode de réalisation de l'invention, ledit sel appartient au groupe constitué par l'acétylacétonate de fer (III) et par les sels de fer (III) d'acides gras de formule:



Ledit sel est alors préférentiellement le stéarate de fer (III) ou le palmitate de fer (III).

De préférence, la quantité d'un sel de fer (III) selon l'invention dans la composition va de 0,01 à 0,02 pce d'équivalent fer, l'abréviation "pce" signifiant partie en poids pour 100 parties en poids de l'élastomère ou de l'ensemble des élastomères présents dans la composition.

La composition conforme à l'invention est à base de caoutchouc naturel ou synthétique, ou d'un coupage de deux ou plusieurs de ces caoutchoucs. Des exemples de caoutchoucs synthétiques susceptibles d'être mis en oeuvre dans la composition conforme à l'invention sont les caoutchoucs diéniques tels que le polyisoprène, le polybutadiène, les caoutchoucs mono-oléfiniques tels que le polychloroprène, le polyisobutylène, les copolymères styrène-butadiène ou styrène-butadiène-isoprène, les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène et les terpolymères éthylène-propylène-diène. Parmi les caoutchoucs synthétiques, les caoutchoucs diéniques sont préférés, en particulier tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à

12 atomes de carbone, tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylaromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

A titre de diènes conjugués, conviennent notamment le butadiène-1,3, le méthyl-2 butadiène-1,3, les 2,3-di(alcoyle en C1 à C5) butadiène-1,3 tels que par exemple le diméthyl-2,3, diéthyl-2,3 butadiène-1,3, méthyl-2 éthyl-3 butadiène-1,3, le méthyl-2 isopropyl-3 butadiène-1,3, le phényl butadiène-1,3, le pentadiène-1,3, l'hexadiène-2,4, etc.

A titre de composés vinylaromatiques conviennent notamment le styrène, l'ortho, méta, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutyl styrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinyl benzène, le vinylnaphthalène, etc.

Les copolymères peuvent contenir par exemple entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et de 1 % à 80 % en poids d'unités vinyle aromatiques.

Les polymères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant ou randomisant employées. Les polymères peuvent être à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, etc. et préparés en dispersion ou en solution.

A titre préférentiel de caoutchoucs synthétiques diéniques conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4 % et 80 % et ceux ayant plus de 90 % de liaisons cis-1,4, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 % et 50 % en poids et plus particulièrement entre 20 % et 40 % en poids, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 65 %, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 30 % et 80 %, ceux ayant une teneur globale en composé aromatique comprise entre 5 % et 50 % et une température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) comprise entre 0 °C et - 80 °C et particulièrement ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 25 % et 30 % en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 55 % et 65 %, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20 % et 25 % et une température de transition vitreuse comprise entre - 20 °C et - 30 °C.

Dans le cas de copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 % et 50 % et plus particulièrement comprise entre 10 % et 40 %, une teneur en isoprène comprise entre 15 % et 60 % en poids et plus particulièrement comprise entre 20 % et 50 % en poids, une teneur en butadiène comprise entre 5 % et 50 % et plus particulièrement comprise entre 20 % et 40 % en poids, une teneur en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 85 %, une teneur en unités trans-1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6 % et 80 %, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5 % et 70 % et une teneur en unités trans-1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10 % et 50 %.

Les caoutchoucs synthétiques peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

Ces caoutchoucs peuvent être vulcanisés et/ou réticulés par tous les agents connus tels que le soufre, les peroxydes, les bismaléimides, etc.

La composition conforme à l'invention comporte les charges et additifs habituels comme par exemple du noir de carbone, de la silice, de l'acide stéarique, des résines renforçantes, de l'acide silicique, de l'oxyde de zinc, des activateurs, des pigments, des accélérateurs ou des retardateurs de vulcanisation, des agents contre le vieillissement, des agents antiréversion, des agents antioxydants, des huiles ou divers agents de mise en oeuvre, des résines tackifiantes, des promoteurs d'adhésion sur métal, des cires anti-ozonantes, des agents de liaison et/ou de recouvrement de la silice, etc.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées dans des applications très diverses, et pour de nombreux produits caoutchouteux notamment, par exemple dans les enveloppes de pneumatiques, comme compositions tampons entre une source d'oxygène, notamment l'air de gonflage ou l'air extérieur, et une zone à protéger dans l'enveloppe. A titre d'exemple, ces compositions peuvent être utilisées à l'intérieur de la gomme intérieure, entre la gomme intérieure et la nappe carcasse, entre la nappe carcasse et les nappes sommet, entre les nappes sommet et la bande de roulement, entre la nappe carcasse et le flanc, voire à l'extérieur du flanc.

L'utilisation du composé de fer conforme à l'invention est très différente des utilisations connues de composés de fer dans l'industrie des caoutchoucs, comme par exemple l'utilisation connue de sels oxydants pour favoriser la mastication des caoutchoucs

(propriétés peptisantes) ou la dévulcanisation pour recyclage, ces applications étant par exemple décrites dans les documents US-A-3 324 100, EP-A-157 079 et RU-A-2 014 339.

Concernant le procédé d'obtention d'un produit à base de caoutchouc selon la présente invention, il consiste à incorporer par travail mécanique ledit sel de fer (III) à l'élastomère ou aux élastomères que comprend la composition tampon, pour l'obtention de la zone tampon correspondante.

Selon une autre caractéristique de ce procédé, il consiste à incorporer audit ou auxdits élastomères ledit sel de fer (III) en même temps qu'une charge prévue pour renforcer ladite composition.

Concernant le procédé selon la présente invention pour réduire la résistance au roulement d'une enveloppe de pneumatique, il consiste à incorporer par travail mécanique, à un ou à des élastomères constituant ladite enveloppe, un sel de fer (III) tel que défini ci-dessus.

L'invention sera aisément comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent.

Ces exemples sont soit des exemples conformes à l'invention, soit des exemples non conformes à l'invention utilisant des compositions sans composé métallique ou avec des sels de cobalt ou des composés de fer non compris dans le groupe sélectionné dans le cadre de l'invention.

L'efficacité pro-oxydante des composés de fer ou de cobalt est évaluée en faisant subir aux compositions un vieillissement thermo-oxydant. On mesure ensuite la prise d'oxygène par analyse élémentaire et on détermine l'évolution des propriétés mécaniques comme le module, la perte hystérétique et les propriétés de rupture.

Les tests sont réalisés dans les conditions suivantes.



### Vulcanisation

Sauf indication différente, tous les essais sont réalisés sur des échantillons vulcanisés par cuisson de 10 minutes à 150°C.

### Vieillissement thermo-oxydant

On utilise une étuve ventilée aux températures de 65 °C et 85 °C. Ces températures sont considérées comme représentatives des régimes thermiques lors du fonctionnement d'enveloppes de pneumatiques.

### Perte hystérétique

La mesure de perte hystérétique, ou hystérèse, (Ph) est une perte d'énergie à 60 °C par rebond à énergie imposée mesurée au sixième choc. La valeur, exprimée en %, est la différence entre l'énergie fournie et l'énergie restituée, rapportée à l'énergie fournie. La déformation pour les pertes mesurées est de 40 %.

### Essais de traction

On mesure les modules d'allongement à 10 % d'allongement (M10) et 100 % d'allongement (M100) conformément à la norme ISO 37.

### Indices de cassage Scott

On mesure également les contraintes à la rupture (Cr) en MPa et les allongements à la rupture (Ar) en %. Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température et d'hygrométrie selon la norme ISO 37.

Les exemples

Dans les exemples qui suivent on utilise la composition de base suivante qui est réalisée comme connue en soi dans un mélangeur interne puis sur un mélangeur externe, tous les chiffres indiqués étant des parties en poids et étant précisé que le sel de fer (III) est introduit au mélangeur interne, par exemple un Banbury, en même temps que le noir, ZnO, l'acide stéarique et la 6PPD.

Caoutchouc naturel	100
Noir de carbone N326	47
Soufre	4,5
DCBS	0,8
ZnO	7,5
Acide stéarique	0,9
6PPD	1,5

DCBS : N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazolesulfénamide

6PPD : N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-paraphénylènediamine.

A partir de cette composition de base on prépare les compositions suivantes.

Compositions témoins :

- ◇ Composition T1 : composition de base sans dérivé métallique
- ◇ Composition T2 : composition de base comportant en outre 0,25 pce, en équivalent cobalt, de naphténate de cobalt.
- ◇ Composition T3 : composition de base comportant en outre 0,25 pce, en équivalent fer, de fumarate de fer (III).
- ◇ Composition T4 : composition de base comportant en outre 0,25 pce, en équivalent fer, de gluconate de fer (III).
- ◇ Composition T5 : composition de base comportant en outre 0,25 pce, en équivalent fer, de citrate de fer (III).

Compositions conforme à l'invention :

- ◇ Composition I1 : composition de base comportant en outre 0,02 pce, en équivalent de fer, d'acétylacétonate ferrique
- ◇ Composition I2 : composition de base comportant en outre 0,01 pce, en équivalent fer, de stéarate ferrique.
- ◇ Composition I3 : composition de base comportant en outre 0,02 pce, en équivalent de fer, de 2-éthylhexanoate ferrique.
- ◇ Composition I4 : composition de base comportant en outre 0,02 pce, en équivalent de fer, de laurate ferrique.
- ◇ Composition I5 : composition de base comportant en outre 0,02 pce, en équivalent de fer, de palmitate ferrique.

Composition I6 : composition de base comportant en outre 0,02 pce, en équivalent de fer, d'hexanoate ferrique.

#### Exemple 1

On détermine avec ces compositions les modules d'allongement M10 et M100 ainsi que les pertes hystérétiques (ou hystérèse). Les résultats sont donnés dans le tableau 1 qui suit.

Tableau 1

	T1	T2	I1	I2	I3	I4	I5	I6
M10 (MPa)	5,1	6,0	5,0	4,9	4,2	4,3	4,4	4,5
M100 (MPa)	4,6	4,7	4,4	4,4	4,2	4,3	4,3	4,5
Ph (%)	16,5	20,0	16,0	17,0	16,2	16	15,7	15

Ce tableau montre que le sel de fer, dans les compositions conformes à l'invention, modifie moins les caractéristiques de la composition de base que ne le fait le composé de cobalt, et que la perte hystérétique est notablement plus élevée pour la composition témoin T2 comportant le composé de cobalt.

### Exemple 2

Cet exemple a pour but de montrer l'aptitude des compositions I1, I2, I3, I4, I5, I6 conformes à l'invention à fixer de l'oxygène, après une durée de thermo-oxydation de 10 semaines à 65°C ou de 2 semaines à 85°C, en les comparant aux compositions témoins T1 et T2.

Les résultats de ces essais de thermo-oxydation figurent dans le tableau 2 suivant qui donne le % en poids d'oxygène fixé pour chaque température de thermo-oxydation.

Tableau 2

	T1	T2	I1	I2	I3	I4	I5	I6
A	0,75	1,3	1,6	1,1	0,9	0,8	0,8	0,9
65°C								
A	1,25	2,05	2,2	1,9	1,9	1,7	1,8	1,7
85°C								

Le tableau 2 montre que l'invention permet une fixation d'oxygène semblable à celle obtenue avec la composition connue au cobalt (T2), cette fixation étant notablement plus importante qu'avec la composition témoin dépourvue de composé de fer ou de cobalt (T1).

Des compositions de base comportant d'autres sels métalliques décrits comme pro-oxydants dans la littérature introduits en quantité telle que l'on est à isomole de métal par rapport à la composition témoin T2, tels que les sels de manganèse II ou III et notamment le carbonate, l'acétate, l'acétylacétonate de manganèse (II), l'acétylacétonate de manganèse (III), les sels de molybdène (IV) et notamment le sulfure et l'oxyde de molybdène (IV), les sels de cuivre (II) et notamment l'hydroxyde, le carbonate, le stéarate, l'acétate, l'acétyl acétonate de cuivre (II), les sels de chrome (III) et notamment

l'acétylacétonate de chrome, le sulfate de cérium (IV), conduisent à des résultats similaires à ceux obtenus avec la composition témoin T1 qui est dépourvue de sel métallique, c'est-à-dire des pourcentages en poids d'oxygène fixé allant de 1,0 à 1,3 à 85 °C.

### Exemple 3

Le but de cet exemple est d'étudier les modules et les propriétés à la rupture, ainsi que l'hystérèse des compositions I1, I3, I4, I5, I6 conformes à l'invention en comparaison de la composition témoin T2 comportant le composé de cobalt, après les traitements de thermo-oxydation précédemment décrits dans l'exemple 2.

Les résultats sont donnés dans les tableaux 3 et 4 suivants qui montrent, pour chaque composition, l'évolution des valeurs des différents paramètres par rapport à celles de la même composition avant traitement thermo-oxydant. Le tableau 3 donne l'évolution pour le traitement à 65°C et le tableau 4 donne cette évolution pour le traitement à 85°C.

Tableau 3

	T2	I1	I3	I4	I5	I6
M10	+ 60 %	+ 50 %	+65 %	+62 %	+58 %	+58 %
M100	+ 100 %	+ 110 %	+125 %	+110 %	+110 %	+106 %
Ph	+ 7	+ 6	+3,2	+3,6	+3,7	+3,5
Ar	- 65 %	- 70 %	-64 %	-66 %	-61 %	-55 %
Cr	- 55 %	- 60 %	-47 %	-52 %	-46 %	-41 %

Tableau 4

	T2	I1	I3	I4	I5	I6
M10	+70%	+95%	+62%	+46 %	+53 %	+54%
M100	-	-	-	-	-	-
Ph	+10	+8	+5,9	+4,1	+6,1	+7,1
Ar	-85%	-90%	-84%	-82%	-82%	-80%
Cr	-80%	-85%	-79%	-76%	-77%	-73%

Ces tableaux montrent que l'évolution est en général du même ordre de grandeur pour la composition conforme à l'invention (I1) et pour la composition connue (T2) mais que la perte hystérétique des compositions I1, I3, I4, I5, I6 selon l'invention est toujours améliorée par rapport à celle du témoin T2.

#### Exemple 4

Cet exemple est le même que l'exemple 3, à la différence que l'on utilise la composition de l'invention I2 au lieu de la composition I1. Les résultats sont donnés dans les tableaux 5 (traitement à 65°C) et 6 (traitement à 85°C).

Tableau 5

	T2	I2
M10	+ 50 %	+ 60 %
M100	+ 90 %	+ 100 %
Ph	+ 8	+ 5
Ar	- 70 %	- 60 %
Cr	- 60 %	- 40 %

Tableau 6

	T2	I2
M10	+ 65 %	+ 60 %
M100	Valeurs non mesurables	
Ph	+ 10	+ 7
Ar	- 85 %	- 85 %
Cr	- 80 %	- 80 %

Les conclusions que l'on peut tirer de cet exemple sont les mêmes que pour l'exemple 3, concernant la composition I2.

### Exemple 5

Le but de cet exemple est d'étudier la quantité d'oxygène fixé dans des compositions non conformes à l'invention contenant des composés du fer.

On effectue des essais de fixation d'oxygène dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 2 sur les compositions témoins T1 à T5. Les résultats sont donnés dans le tableau 7 qui suit dont la présentation est analogue à celle du tableau 2.

Tableau 7

	T1	T2	T3	T4	T5
A 65 °C	0,7	1,3	0,8	0,8	0,8
A 85 °C	1,0	1,8	1,0	1,0	1,0

On constate donc que les compositions témoins T3 à T5, qui comportent des composés du fer non conformes à l'invention, ont une aptitude à fixer l'oxygène qui est inférieure à celle de la composition témoin T2 comportant un dérivé de cobalt et de même niveau que l'aptitude de la composition T1 sans sel métallique.

### Exemple 6

Le but de cet exemple comparatif est de montrer l'intérêt d'utiliser la composition conforme à l'invention dans une enveloppe de pneumatique.

On réalise des enveloppes de pneumatiques pour véhicule poids lourd, de dimension 315/80 R 22,5, identiques, comportant, de façon connue, de l'intérieur vers l'extérieur :

- ◊ une couche de caoutchouc qui limite la cavité interne de l'enveloppe destinée à contenir l'air sous pression, cette couche étant peu perméable à l'air pour limiter la sortie d'air vers le reste de l'enveloppe, cette couche étant appelée "gomme intérieure";

- ◇ une composition tampon de caoutchouc destinée à piéger l'oxygène provenant de la cavité interne;
- ◇ une nappe carcasse;
- ◇ une armature de sommet;
- ◇ une bande de roulement.

On utilise pour cette composition tampon la formulation de base des exemples précédents si ce n'est qu'on utilise du noir de carbone N772 à la place du noir N326. Elle est ensuite vulcanisée.

A partir de cette composition de base, on réalise les compositions suivantes :

- ◇ Composition témoin T6 : composition de base comportant en outre 0,25 pce, en équivalent cobalt, de naphténate de cobalt ;
- ◇ Composition conforme à l'invention I3 : composition de base comportant en outre 0,02 pce, en équivalent fer, d'acétylacétonate ferrique.

On vulcanise ces compositions comme connu en soi et on détermine les modules d'allongement M10, M100 et les pertes hystérétiques des 2 compositions.

Les résultats sont donnés dans le tableau 8.

Tableau 8

	T6	I3
M10 (MPa)	3,75	3,72
M100 (MPa)	3,60	3,74
Ph (%)	9,5	6,0

Comme indiqué précédemment, l'invention permet de diminuer notablement les pertes hystérétiques.



On réalise trois enveloppes témoin comportant la composition T6 et trois enveloppes conformes à l'invention comportant la composition I3 et on évalue la résistance au roulement de toutes ces enveloppes en les soumettant au test décrit dans la norme ISO 9948. Les résultats suivants (exprimés en kg/tonne) sont les moyennes des trois mesures pour chaque catégorie d'enveloppes :

<u>Enveloppes avec T6</u>	<u>Enveloppes avec I3</u>
5,15	5,07

On constate donc que la composition I3 conforme à l'invention permet de diminuer notablement la résistance au roulement des enveloppes.

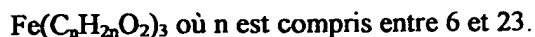
En résumé l'invention permet :

- ◇ de diminuer considérablement la teneur en métal dans la composition de caoutchouc, tout en conservant sensiblement les mêmes caractéristiques de fixation d'oxygène ;
- ◇ de diminuer notablement les pertes hystérétiques des compositions de caoutchouc se traduisant notamment par la diminution de la résistance au roulement des pneumatiques et une endurance améliorée.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples précédemment décrits.

### **REVENDICATIONS**

1. Produit à base de caoutchouc, du type comportant au moins une zone tampon prévue pour piéger l'oxygène extérieur audit produit en vue de protéger de l'oxydation au moins une zone sensible dudit produit, ladite ou chaque zone tampon contenant une composition à base d'au moins un élastomère qui comprend au moins un sel de fer (III) prévu pour activer l'oxydation dans ladite composition, caractérisé en ce que ledit sel appartient au groupe constitué par l'acétylacétonate de fer (III) et par les sels de fer (III) d'acides carboxyliques répondant à la formule:



2. Produit à base de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit sel appartient au groupe constitué par l'acétylacétonate de fer (III) et par les sels de fer (III) d'acides gras répondant à la formule:



3. Produit à base de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit sel est l'acétylacétonate de fer (III).

4. Produit à base de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit sel est l'hexanoate de fer (III).

5. Produit à base de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit sel est le 2-éthylhexanoate de fer (III).

6. Produit à base de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit sel est le laurate de fer (III).

7. Produit à base de caoutchouc selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit sel est le stéarate de fer (III).

8. Produit à base de caoutchouc selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit sel est le palmitate de fer (III).

9. Produit à base de caoutchouc selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité dudit sel de fer (III) dans ladite composition est comprise entre 0,01 et 0,02 pce d'équivalent fer.

10. Enveloppe de pneumatique, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un produit selon une des revendications précédentes.

11. Enveloppe de pneumatique selon la revendication 10, ladite enveloppe étant du type comportant une gomme intérieure, une nappe carcasse s'étendant de tringle à tringle, des nappes sommet, des flancs se terminant par des bourrelets comportant au moins une tringle et une bande de roulement, caractérisée en ce que ladite ou chaque zone tampon contenant ladite composition occupe au moins l'une des positions suivantes:

radialement à l'intérieur de ladite gomme intérieure, entre ladite gomme intérieure et ladite nappe carcasse, entre ladite nappe carcasse et lesdites nappes sommet, entre lesdites nappes sommet et ladite bande de roulement, entre ladite nappe carcasse et lesdits flancs, dans ou à l'extérieur desdits flancs, dans ou à l'extérieur de ladite bande de roulement.

12. Procédé d'obtention d'un produit à base de caoutchouc selon une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer par travail mécanique ledit sel de fer (III) à l'élastomère ou aux élastomères que comprend ladite composition, pour l'obtention de ladite ou de chaque zone tampon.

13. Procédé d'obtention d'un produit à base de caoutchouc selon la revendication 12, ledit produit comportant une charge renforçante, caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer audit ou auxdits élastomères ledit sel de fer (III) en même temps qu'une charge prévue pour renforcer ladite composition.

14. Procédé pour réduire la résistance au roulement d'une enveloppe de pneumatique, caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer par travail mécanique, à un ou à des élastomères constituant ladite enveloppe, un sel de fer (III) tel que défini à l'une des revendications 1 à 9.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07111

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K5/00 C08K5/098 B60C1/00 C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K B60C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 20, 16 November 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 177749, SATORU ET AL.: "Effect of metal complexes on adhesion of rubber and brass" XP002098984 see abstract & NIPPON SETCHAKU KYOKAISHI, vol. 23, no. 7, 1987, pages 265-270, --- -/-	1-3



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 April 1999

Date of mailing of the international search report

21/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Humbeeck, F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No

PCT/EP 98/07111

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, no. 8, 24 February 1975 Columbus, Ohio; US; abstract no. 44700, XP002098983 see abstract & JP 49 004300 B (SUMITOMO CHEMICAL) 31 January 1974	1,2,4-8
A	EP 0 507 207 A (GRACE W R & CO) 7 October 1992 see page 4, line 36 - line 38; claims 1,7,12	1,2,4-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/EP 98/07111

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0507207 A	07-10-1992	AU 657728 B	23-03-1995
		AU 1141092 A	08-10-1992
		CA 2062083 A	03-10-1992
		CS 9201000 A	14-10-1992
		FI 921425 A	03-10-1992
		HU 67219 A	28-03-1995
		IL 101161 A	14-05-1996
		JP 5115776 A	14-05-1993
		MX 9201379 A	01-10-1992
		NZ 241802 A	22-12-1994
		PL 171849 B	30-06-1997
		PL 172483 B	30-09-1997
		RU 2092513 C	10-10-1997
		US 5346644 A	13-09-1994
		US 5529833 A	25-06-1996
		US 5700554 A	23-12-1997
		US 5350622 A	27-09-1994
		ZA 9201914 A	16-09-1993

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/EP 98/07111

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08K5/00 C08K5/098 B60C1/00 C08L21/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C08K B60C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 20, 16 novembre 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 177749, SATORU ET AL.: "Effect of metal complexes on adhesion of rubber and brass" XP002098984 voir abrégé & NIPPON SETCHAKU KYOKAISHI, vol. 23, no. 7, 1987, pages 265-270, — —/—	1-3



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 avril 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/04/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Humbeeck, F



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/EP 98/07111

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, no. 8, 24 février 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 44700, XP002098983 voir abrégé & JP 49 004300 B (SUMITOMO CHEMICAL) 31 janvier 1974	1,2,4-8
A	EP 0 507 207 A (GRACE W R & CO) 7 octobre 1992 voir page 4, ligne 36 - ligne 38; revendications 1,7,12	1,2,4-8

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dernière Demande Internationale No

PCT/EP 98/07111

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0507207 A	07-10-1992	AU 657728 B	23-03-1995
		AU 1141092 A	08-10-1992
		CA 2062083 A	03-10-1992
		CS 9201000 A	14-10-1992
		FI 921425 A	03-10-1992
		HU 67219 A	28-03-1995
		IL 101161 A	14-05-1996
		JP 5115776 A	14-05-1993
		MX 9201379 A	01-10-1992
		NZ 241802 A	22-12-1994
		PL 171849 B	30-06-1997
		PL 172483 B	30-09-1997
		RU 2092513 C	10-10-1997
		US 5346644 A	13-09-1994
		US 5529833 A	25-06-1996
		US 5700554 A	23-12-1997
		US 5350622 A	27-09-1994
		ZA 9201914 A	16-09-1993